

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10016042 A

(43) Date of publication of application: 20 . 01 . 98

(51) Int. Cl

B29C 49/78  
B29C 49/04  
B29C 49/48  
B29C 49/64  
// B29K101:12  
B29L 22:00

(21) Application number: 08188589

(22) Date of filing: 28 . 06 . 96

(71) Applicant:

JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(72) Inventor:

KUMAMOTO MITSUYOSHI  
NAKAMURA JUN  
KURIHARA FUMIO

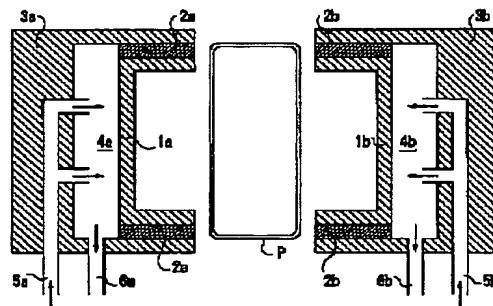
(54) BLOW-MOLDED ARTICLE AND MOLDING  
METHOD

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make the scratch resistance, chemical resistance, and weatherability of a blow-molded article improve by blow-molding a crystalline thermoplastic resin and making a surface layer maintain crystallinity.

SOLUTION: Fluid is introduced into a parison P, right and left mold main bodies 3a, 3b are made to approach each other and move, the parison P is sandwiched, and a mold is clamped. After the parison P being contacted with the molding surfaces of mold bodies 1a, 1b, heating is continued, for example, for 5sec. In this way, the molding surfaces of the mold bodies 1a, 1b, when the parison P is contacted with the molding surfaces of the mold bodies 1a, 1b, are heated at not less than -10°C which is the crystallization temperature of the crystalline thermoplastic resin of the parison P. When the outer surface of the parison P is contacted with the molding surfaces of the mold bodies 1a, 1b to be contacted closely, the outer surface of the parison P is prevented from being cooled rapidly. As a result, the outer surface of a molding is made to have crystallinity.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-16042

(43)公開日 平成10年(1998)1月20日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

B 2 9 C 49/78  
49/04  
49/48  
49/64

// B 2 9 K 101:12

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

B 2 9 C 49/78  
49/04  
49/48  
49/64

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平8-188589

(22)出願日

平成8年(1996)6月28日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 熊本 光芳

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 中村 純

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 栗原 文夫

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

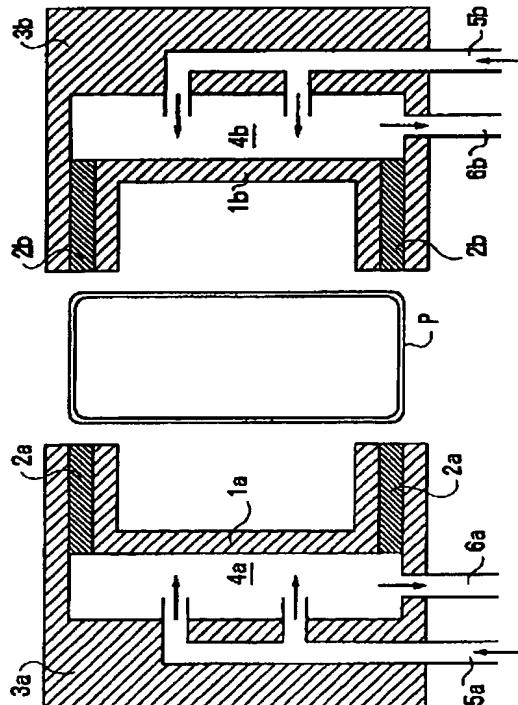
(74)代理人 弁理士 丸山 明夫

(54)【発明の名称】 プロー成形品、及び成形方法

(57)【要約】

【課題】 耐傷性、耐薬品性、耐候性に優れたプロー成形品と、その成形方法を提供する。

【解決手段】 結晶性熱可塑性樹脂を成形して成り、且つ、表層が結晶性を有する、非延伸プロー成形品。金型成形面1a, 1bの温度を(成形材料である熱可塑性樹脂の結晶化温度-10)℃以上で成形して、表層が結晶性を有するプロー成形品を得る、プロー成形方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性熱可塑性樹脂をブロー成形して成り、且つ、表層が結晶性を有する、非延伸ブロー成形品。

【請求項2】 金型成形面の温度を（成形材料である熱可塑性樹脂の結晶化温度-10）℃以上でブロー成形して、表層が結晶性を有するブロー成形品を得る、ブロー成形方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ブロー成形品と、その成形方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ブロー成形法は、パリソン（溶融・軟化状態で中空円筒形状とされた熱可塑性樹脂）を金型間に供給した後に型締し、その中空部に流体を圧送することによってパリソンの外面を金型の成形面に押しつけて、該成形面の形状を転写する成形法である。流体の圧力によって押しつけるため、比較的の低圧（4～10kg/cm<sup>2</sup>）である。このため、成形面が綺麗には転写され難い。したがって、鏡面やしほ面を有する成形品を得るのには好適ではなかった。しかし、中空品の大量生産には適しているため、各種の中空品の成形法として広く行われている。一方、結晶性熱可塑性樹脂は、その結晶構造故に、耐傷性、耐薬品性、耐侯性に優れている。このため、上述の特性を要求される各種の用途に用いられている。しかし、従来、結晶性熱可塑性樹脂をブロー成形法によって成形すると、その表面を結晶構造に仕上げることはできず、上述の特性を得ることもできない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、結晶性熱可塑性樹脂をブロー成形法によって成形し、その表層を結晶構造にすることで、耐傷性、耐薬品性、耐侯性に優れたブロー成形品と、その成形方法を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、結晶性熱可塑性樹脂をブロー成形して成り、且つ、表層が結晶性を有する、非延伸ブロー成形品である。上記結晶性熱可塑性樹脂としては、例えば、結晶性ポリエチレン、結晶性ポリプロピレン、ポリメチルベンゼン、ポリフッ化ビニリデン、ポリトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ペーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン共重合体、ポリトリクロロエチレン-三フッ化塩化エチレン-フッ化ビニリデン共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、トリフルオロエチレン-フッ化ビニリデン共重合体、ポリアセタール、ナイロン3, 4, 6, 6, 7, 8, 6·10, 10, 11, 12, 13, 4·6等のポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタ

レート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニルサルファイド、ポリエーテル、ポリケトン等が挙げられる。これらの中では、結晶性ポリプロピレン、結晶性ポリエチレン、含フッ素樹脂、ポリアミド樹脂が好ましい。結晶性熱可塑性樹脂の結晶化度は、10%以上が好ましく、さらに好ましくは20%以上、より好ましくは30%以上、特に好ましくは50%以上である。また、結晶性熱可塑性樹脂としては、（ビカット軟化温度+100）℃での縦弾性係数が、0.01～1.0 [kg/cm<sup>2</sup>]であるものが好ましく、さらに好ましくは0.05～2 [kg/cm<sup>2</sup>]、特に好ましくは0.1～1 [kg/cm<sup>2</sup>]のものである。結晶性熱可塑性樹脂に、適宜、当該結晶性熱可塑性樹脂に適した造核剤を入れてもよい。添加量は、例えば0.1～1%程度である。造核剤の種類は、例えば、結晶性熱可塑性樹脂がポリプロピレンであれば、HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOH、但し、6≤n≤2、である。又は、その無水物及びこれらと無機塩（例えば、リン酸アルミニウム）や、錯化合物（例えば、アセトアセテート）との併用、フタロシアニン系やキナクリドン系の顔料、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、タルク、低分子シリコン樹脂等である。また、結晶性熱可塑性樹脂がポリアミドであれば、例えば、無機塩類、Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O、MoS<sub>2</sub>、MgO、SiO<sub>2</sub>等の金属酸化物、フェニルホスフィネート等の有機化合物、アスベスト、カオリン等である。表層とは、表面から、好ましくは50μmまで、さらに好ましくは100μmまで、特に好ましくは200μmまでの範囲である。結晶性を有するとは、結晶化度が、好ましくは20%以上、さらに好ましくは30%以上、特に好ましくは50%以上であることをいう。結晶化度の高いものほど、成形品の耐傷性、耐薬品性、耐侯性に優れており、また、外観も良好となる。成形品の表層の結晶化度は、表面を切り出して、X線回折法によって測定することができる。なお、上記表層より内部では、結晶性を有してもよく、有しなくともよく、まだ、発泡していてもよい。非延伸とは、延伸ブロー成形法によって成形されるブロー成形品を含まないことを意味する。成形品の内部は中空でもよいし、重合体等で充填されていてもよい。上記成形品としては、例えば、ハウジング、スポーツ用製品、遊具、車両用製品、家具用製品、サンタリー製品、建材用製品、厨房用製品であり、さらに、前記成形品が発泡層を中空部に有する成形品、前記成形品が多層ブロー成形法により製作される成形品、前記成形品がメッキ、スペッタ、蒸着、塗装された成形品である。これらの成形品の具体例としては、ハウジングとしては、例えば、クーラーボックス、TV、オーディオ機器、プリンタ、FAX、複写機、ゲーム機、洗濯機、エアコン、冷蔵庫、掃除機、アタッシュケース、楽器ケース、工具箱、コシテナ、カメラケース等がある。スポーツ用製品としては、例えば、スイミングボード、サーフボード、ウインドサ

ーフィン、スキー、スノーボード、スケートボード、アイスホッケー・スティック、カーリングボール、ゲートボールラケット、テニスラケット、カヌー、ボート等がある。遊具としては、例えば、バット、ブロック、積木、釣り具ケース、パチンコ台枠等がある。車両用製品としては、例えば、エアースポイラー、ドア、バンパー、フェンダー、ボンネット、サンルーフ、リヤゲート、ハイールキャップ、インパネ、グローブボックス、コンソールボックス、アームレスト、ヘッドレスト、燃料タンク、運転席カバー、トランク工具ボックス等がある。家具用製品としては、例えば、引き出し、机天板、ベッド天板・底板、鏡台枠板、げた箱板・前扉、椅子背板・底板、盆・トレー、傘立て、花瓶、薬箱、ハンガー、化粧箱、収納箱板、本立て、事務机天板、OA机天板、OAラック等がある。サニタリー製品としては、例えば、シャワー・ヘッド、便座、便板、排水パン、貯水槽蓋、洗面化粧台扉、浴室ドア等がある。建材用製品としては、例えば、天井板、床板、壁板、窓枠、ドア、ベンチ等がある。厨房用製品としては、例えば、まな板、キッチン扉、システムキッチン等の天板等がある。発泡層を中空部に有する成形品としては、例えば、冷蔵庫前面扉、クーラーボックス等がある。多層プロー成形法により製作される成形品としては、例えば、燃料タンク等がある。成形品がメッキ、スパッタ、蒸着、塗装された成形品としては、例えば、車両外装部品、電子機器ハンジング等がある。なお、これらは例示であり、これら以外の成形品も含まれ得る。

**【0005】**請求項2の発明は、金型成形面の温度を(成形材料である結晶性熱可塑性樹脂の結晶化温度-10)℃以上にしてプロー成形して、表層が結晶性を有するプロー成形品を得る、プロー成形方法である。金型成形面の温度は、パリソンの外表面が金型成形面に接触される際には、上記(成形材料である熱可塑性樹脂の結晶化温度-10)℃以上の温度であり、接触された後、好ましくは0.5秒以上、さらに好ましくは2秒以上、特に好ましくは5秒以上に渡って、上記(成形材料である熱可塑性樹脂の結晶化温度-10)℃以上の温度に保持される必要がある。このように金型成形面の温度を制御すると、パリソンの外表面が成形面と接触される際に、パリソン外表面が急冷されることが無くなり、その結果、表層の結晶化が可能となる。表層とは、前述のように、表面から、好ましくは50μmまで、さらに好ましくは100μmまで、特に好ましくは200μmまでの範囲である。また、結晶性熱可塑性樹脂の例及び造核剤の種類等や、望ましい結晶化度の範囲についても、前述の場合と同じである。本発明の方法により成形品の表層が結晶化される結果、耐傷性、耐薬品性、耐候性に優れた成形品を得ることができる。成形品の表層が結晶化された後は、成形サイクルを短縮する見地から、金型成形面を急冷してもよい。

**【0006】**

**【発明の実施の形態】**図1は、本発明のプロー成形方法を実施して、本発明のプロー成形品を得るのに適した成形用金型の一例を示す断面模式図である。図示の金型は、左右の金型本体3a, 3bにより、各々断熱支持部材2a, 2bを介して、各々型体1a, 1bを支持して成る。各型体1a, 1bは、各々表面側(図の中央側)に成形品の外形に応じた形状の成形面を形成された熱の良導体(例えばステンレス鋼)である。各型体1a, 1bの成形面間に中空円筒形状のパリソンPを降下させ、該パリソンP内に流体(例えば加圧エア)を吹き込むとともに、左右の金型本体3a, 3bを接近方向に相対移動させてパリソンPを挟み込んで型締めすることにより、プロー成形を行う装置である。各型体1a, 1bの背後には、対応する金型本体3a, 3bとの間に各々空間4a, 4bが設けられている。また、この空間4a, 4bには、各々給入配管5a, 5bと、排出配管6a, 6bとが連通されている。加熱過程は、前回の成形サイクルが終了した後に開始され、パリソンPが型体1a, 1bの成形面に接触された後、所定時間(例えば5秒程度)が経過するまで継続される。この加熱過程では、給入配管5a, 5bを通して加熱媒体(例えば過熱蒸気)が空間4a, 4b内に供給され続ける。これにより、型体1a, 1bの成形面は、パリソンPが型体1a, 1bの成形面に接触される際には、(パリソンPの材料である結晶性熱可塑性樹脂の結晶化温度-10)℃以上の温度まで昇温されている。このため、パリソンPの外表面が型体1a, 1bの成形面に接触されて密接される際に、パリソンPの外表面が急冷されてしまうことが防止され、その結果、成形品の外表面が結晶性を有するようになる。なお、加熱手段としては、上述の加熱媒体供給手段以外に、例えば、輻射加熱手段、誘電加熱手段、誘導加熱手段、電気ヒータ加熱手段等を使用することができる。これらの加熱手段は、単独で使用することもできるが、何れか2種類以上の加熱手段を併用することもできる。また、加熱過程内に於いて温度等に応じて適宜に切り換えて使用することもできる。このような加熱手段を用いることにより、金型成形面の温度をより高温にすることが可能となり、且つ、プロー圧力と空間内圧力の同調が可能となる。成形品の外表面が所望の結晶化度になるのに必要十分な時間が経過すると、加熱媒体(例えば過熱蒸気)の供給が止められて、冷却過程が開始される。この冷却過程では、給入配管5a, 5bを通して空間4a, 4b内に冷却媒体(例えば冷却水+冷却エア)が供給され続ける。これにより、成形品が急冷され、成形品を取り出すまでの所要時間が短縮される。即ち、全體の成形サイクルタイムが短縮される。

**【0007】**このように、図示の金型は、加熱過程と冷却過程を、比較的短時間で繰り返すものであり、成形面を有する型体1a, 1bを比較的短時間のサイクルで所

望の温度に加熱／冷却するものであるため、(1) 成形面を有する型体1a, 1bの熱容量が小さく、(2) 型体1a, 1bと金型本体3a, 3bとが断熱されている、ことが必要とされる。上記(1)の要請を満たすために、型体1a, 1bは十分に薄く(例えばオーステナイト系ステンレス鋼で10mm程度以下)構成されるのが好ましい。しかし、前述のように、型体1a, 1bには、成形面側からパリソンPのブロー圧力が加わる。このため、成形面を上述のように十分に薄く構成すると、パリソンPのブロー圧力によって、成形面が撓んだり、変形したりする恐れがある。このため、本金型では、加熱過程に於いて供給される加熱媒体(過熱蒸気等)の圧力を、上記ブロー圧力と均衡させて、成形面の撓みや変形を防止している。加熱媒体の圧力とブロー圧力を均衡させる方法としては、例えば、ブロー圧力のための配管と、加熱媒体供給用の配管とを必要に応じて逆止弁を介して連通させたり、シリンダーピストン機構を介して両配管を結合することで両配管内の圧力を同調させる等の方法がある。上記(2)の要請を満たすために、図示の金型では、金型本体3a, 3bによって型体1a, 1bを支持する部分に、断熱支持部材2a, 2bを介在させている。断熱支持部材は、型体1a, 1bと金型本体3a, 3bとを十分に断熱でき、且つ、金型本体3a, 3bによって型体1a, 1bを、成形の全過程に渡って支持できるものであればよい。このような断熱支持部材は、熱伝導率が、0.001~1 [kcal/mh°C]、好ましくは0.005~0.8 [kcal/mh°C]、更に好ましくは0.01~0.5 [kcal/mh°C]で、且つ、縦弾性係数が、 $0.1 \times 10^4 \sim 100 \times 10^4$  [kg/cm<sup>2</sup>]、好ましくは $0.2 \times 10^4 \sim 40 \times 10^4$  [kg/cm<sup>2</sup>]、更に好ましくは $1 \times 10^4 \sim 20 \times 10^4$  [kg/cm<sup>2</sup>]の材料を用いて構成することができる。また、断熱支持部材は、熱伝導率が、0.001~1 [kcal/mh°C]、好ましくは0.005~0.8 [kcal/mh°C]、更に好ましくは0.01~0.5 [kcal/mh°C]の材料と、縦弾性係数が、 $0.1 \times 10^4 \sim 100 \times 10^4$  [kg/cm<sup>2</sup>]、好ましくは $0.2 \times 10^4 \sim 40 \times 10^4$  [kg/cm<sup>2</sup>]、更に好ましくは $1 \times 10^4 \sim 20 \times 10^4$  [kg/cm<sup>2</sup>]の材料を用いた積層構造として構成することもできる。つまり、型体と金型本体とを断熱状態で支持でき、且つ、型体側から金型本体側へ加わる押圧力を抗して、型体を金型本体によってガタつき無く確実に支持できればよい。なお、断熱支持部材の熱伝導率として上述の範囲が示されている理由は、熱伝導率が0.001 [kcal/mh°C]未満では特殊な材料が必要となって実用的で無くなり、1 [kcal/mh°C]を越えると所望の断熱効果が得られないためである。また、断\*

\* 热支持部材の縦弾性係数として上述の範囲が示されている理由は、縦弾性係数が $0.1 \times 10^4$  [kg/cm<sup>2</sup>]未満では剛性が不足してシールが十分で無くなり、 $100 \times 10^4$  [kg/cm<sup>2</sup>]を越えると断熱支持部の加工が困難となるためである。断熱支持部材に要求される、熱伝導率が $0.001 \sim 1$  [kcal/mh°C]で、縦弾性係数が $0.1 \times 10^4 \sim 100 \times 10^4$  [kg/cm<sup>2</sup>]の材料としては、ポリアリレート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンオキサイド、変性ポリフェニレンオキサイド、ポリアミド、アセタール樹脂、四フッ化エチレン系樹脂、セラミックス、PC、フェノール樹脂、ユリア、メラミン、ガラス、不飽和ポリエステル等がある。好ましくはフェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン、不飽和ポリエステルであり、更に好ましくはフェノール樹脂である。

## 【0008】

【実施例】前述の金型を用い、表1に示す結晶性熱可塑性樹脂を成形材料として、下記に示すブロー成形方法により、ブロー成形品を成形した。なお、ブロー成形機としては、IPB-E P-55(石川島播磨工業(株)社製)を用いこのブロー成形品の物性を表1に示す。ブロ

## ー成形条件

- (1) 押出機温度；表1に示す
- (2) 型締圧力；15トン
- (3) パリソン吹込圧力；6 kg/cm<sup>2</sup>
- (4) パリソン温度；表1に示す
- (5) 金型成形面温度；表1に示す
- (6) 金型成形面への圧着時間；50秒
- (7) 噴射する冷却水圧力；6 kg/cm<sup>2</sup>
- (8) 金型成形面冷却温度；50°C以下
- (9) 冷却保持時間；30秒

実施例1~3の成形品は、その表層が結晶性を有しているため、耐傷性の指標となる硬度、耐薬品性、耐侯性が、表層が非結晶性である比較例1~3の成形品と比較して、一段と優れている。実施例1と実施例2では水蒸気加熱を用いた。また、実施例3では、金型温度が150°Cまでは水蒸気加熱を用い、150°Cに達した後は、水蒸気加熱を止めて、ハロゲンランプによる加熱に切り換えることにより、金型温度を215°Cまで昇温させた。ハロゲンランプは、図1には示されていないが、これは、空間4a, 4b内に、型体の裏面(成形面と反対側の面=空間4a, 4bに曝されている面)に対向するようにして、金型本体3a, 3b内に設けられているものである。なお、比較例1~比較例3では、温水加熱によって、金型成形面の温度を50°Cに昇温させた。

## 【表1】

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
成形材料（結晶化度%）						
(A) 高密度ポリエチレン (50%)	○			○		
(B) 高密度ポリエチレン (40%)		○			○	
(C) ナイロン6 (30%)			○			○
成形材料の結晶化温度 (°C)	160	110	210	160	110	210
金型成形面の温度 (°C)	165	115	215	50	50	50
押出機温度 (°C)	180	190	220	190	190	220
パリソン温度 (°C)	195	195	225	195	195	225
成形品の表層の結晶化度 (%) *1	70	60	50	0	0	0
成形品表面のロックウェル硬度 (R-スケール)	104	100	95	90	85	85
成形品表面の耐薬品性*2	○	○	○	×	×	×
成形品表面の耐候性*3	○	○	○	×	×	×

\* 1 ) 表層 100 μmを切出し、X線回折分析で結晶化度を測定。

\* 2 ) 50 °Cのクロム中に成形品を10分放置し、表層の外観を目視で評価。

\* 3 ) サンサンウェーダー (雨有り、ガラス球 温度 63 °C) 200 時間曝露後の外観を目視で評価。

○印：表層の外観に変化なし

×印：表層の外観不良

#### 【0009】

【発明の効果】本発明によると、プロー成形に於いて、金型成形面を（当該結晶性熱可塑性樹脂の結晶化温度-10）℃に加熱した状態で、パリソンの外表面を接触させているため、接触時にパリソンの外表面が急冷されることが防止されて、その結果、成形品の表層が結晶性を有するようになり、耐傷性、耐薬品性、耐候性に優れた成形品を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

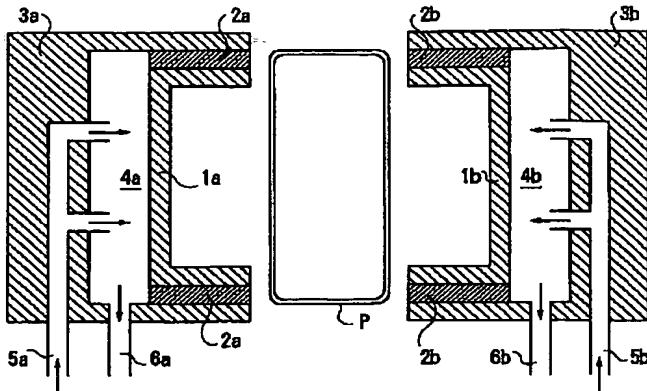
【図1】本発明を実施するための金型の一例を示す断面模式図。

#### \* 【符号の説明】

- 1 a, 1 b 成形面の形成されている型体
- 2 a, 2 b 断熱支持部材
- 3 a, 3 b 金型本体
- 4 a, 4 b 空間
- 5 a, 5 b 加熱媒体（蒸気等）／冷却媒体（冷却水等）の給入配管
- 40 6 a, 6 b 加熱媒体（蒸気等）／冷却媒体（冷却水等）の排出配管
- P パリソン

\*

【図1】



---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 2 9 L 22:00